

Decomposition method and device for discarded material

**Publication number:** CN1188776 (A)

**Publication date:** 1998-07-29

**Inventor(s):** NAGASE YOSHIYUKI [JP]; FUKUZATO RYUICHI [JP]

**Applicant(s):** KOBE STEEL LTD [JP]

**Classification:**


- **international:** A62D3/00; C08J11/14; A62D3/00; C08J11/00; (IPC1-7): C08J11/14; A62D3/00

- **European:**

**Application number:** CN19971002903 19970120

**Priority number(s):** CN19971002903 19970120

**Also published as:**

 CN1101417 (C)

**Abstract of CN 1188776 (A)**

A process for decomposing the wastes containing one or more of hydrolytic bonds such as ether bond, ester bond, amido bond and isocyanate bond features that the wastes in molten or liquid state are continuously supplied to reactor while supercritical water or high-temp, high-pressure water is continuously supplied to it to decompose object compounds and the obtained target compounds can be recovered to use them as raw materials or derivatives.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 11/14

A62D 3/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97102903.2

[43]公开日 1998 年 7 月 29 日

[11] 公开号 CN 1188776A

[22]申请日 97.1.20

[71]申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

[72]发明人 长濑佳之 福里隆一

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

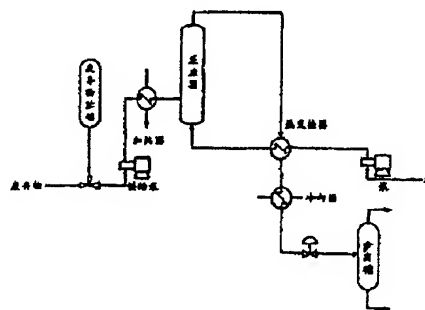
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 废弃物的分解方法和装置

[57]摘要

着眼于迄今为止除了焚烧和废弃处理以外没有办法利用的废弃物，确立将包含在这些废弃物中的对象化合物分解成化学设备中的目的化合物的起始原料化合物或其衍生物，能有效再利用的连续处理方法。

本发明是将包含具有醚键、酯键、酰胺键、异氰酸酯键中任一种以上的水解性键对象化合物的废弃物分解的方法，在将废弃物以熔融状态或液体状态连续地供给反应器的同时，向反应器连续供给超临界水或高压高温水，使之与该废弃物接触，将对象化合物分解，作为原料化合物或其衍生物而回收利用。



(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

---

1、废弃物的分解方法，它是包含具有醚键、酯键、酰胺键、异氰酸酯键中任一种以上的水解性键的对象化合物的废弃物的分解方法，其特征在于，在将废弃物以熔融状态或液体状态连续地供给反应器的同时，向上述反应器中连续地供给超临界水或高压高温水，使之与该废弃物接触，将对象化合物分解，作为该对象化合物的原料化合物或其衍生物而回收。

2、权利要求1所述的分解方法，其中，目的化合物是高分子化合物，对象化合物是原料化合物的二聚体以上的聚合体。

3、权利要求1所述的分解方法，其中，目的化合物是低分子化合物，对象化合物是目的化合物的二聚体以上的聚合体。

4、权利要求1-3中任一项所述的分解方法，其中，供给反应器的超临界水或高压高温水是100℃以上、5 MPa以上。

5、权利要求1-4中任一项所述的分解方法，其中，相对于供给反应器的废弃物重量，供给1倍以上的超临界水或高压高温水。

6、废弃物的分解装置，其特征在于，它配备有：

反应器；

将包含具有醚键、酯键、酰胺键、异氰酸酯键中任一种以上的水解性键的对象化合物的化学设备内废弃物以原封不动的熔融状态或液体状态连续地供给上述反应器的供给装置；

向上述反应器连续地供给超临界水或高压高温水的装置；以及

将包含从反应器排出的对象化合物的分解物的排出液导入分离装置的装置。

## 说明书

### 废弃物的分解方法和装置

本发明是关于使用超临界水或高压高温水分解处理化工厂中产生的含有副产物的废弃物，从该废弃物中回收化工厂的目的物的原料化合物或其衍生物并再利用的化工厂中废弃物的分解方法和装置。进而是关于使用超临界水或高压高温水分解处理聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶、聚氨酯泡沫塑料等废弃物，从废弃物中回收它们的原料化合物或其原料化合物的衍生物的方法和装置。

在化工厂中工业合成各种化学制品时，除了生成目的物以外，还产生副产物或残留未反应物。例如在聚合反应设备中，必须设置使未反应单体与反应槽内生成的聚合物分离的装置，通常所回收的未反应单体作为聚合反应原料再利用。也已知在聚合反应的情况下，副生成低聚物等聚合体，但聚合体若残留在聚合物中，则有得不到目的特性，或长时间后特性恶化的弊病，因此大多进行分离除去聚合体的过程。仅将未反应单体装入原料供给线、再利用是可能的，当然聚合体不能与单体同样地进行处理，因此进行专门的焚烧处理和废弃处理。

另外，不在聚合反应设备中，即使在合成低分子化合物的化学设备中也生成副反应产物及目的化合物的二聚体和三聚体等聚合体，有必要例如用蒸馏等方法将这些副产物和聚合体与目的化合物分离开来。在低分子化合物的情况下，副产物的分离较容易，但是，同聚合体一起与目的化合物分离往往比较困难，因此在最终蒸馏残渣等废弃物中多含有聚合体和目的化合物。目前还没有有效利用这些废弃物的方法，仅仅是进行焚烧、废弃处理，因而从节约资源方面看，是值得重视的问题。

另一方面，近年来，人们一直试图利用在超临界水或高压高温水中的水解和氧化反应使废弃物无害化，或得到可能有效利用的生成物。例如，在特表平3-500264号公报中，揭示了利用超（或亚）临界状态下的氧化反应使排液系废弃物无害化的方法，另外，在特开平5-31000号公报中，揭示了使用超临界或亚临界状态的水来水解各种高分子化合物的方法，再有，特公平3-16328号公报和特开平5-271328号公报中，揭示了从废聚对苯二甲酸乙二醇酯得到纯对苯二甲酸和乙二醇的方法。

但是，特表平3-500264的技术，作为无害化方法，重要的是伴随氧化反应所得到的物质的实用性成问题，在其他的公报中，有关使包含低聚物和二聚体等聚合体的化学设备内的废弃物高效的分解方法和装置没有任何言及。

因此，本发明着眼于迄今没有利用焚烧和废弃处理以外的方法的化学设备内废弃物，以将包含在这些废弃物中的副产物和聚合体等的对象化合物分解成化学设备中的目的化合物的起始原料化合物或其衍生物，确立能有效再利用的连续处理方法作为课题而揭示。

本发明是包含具有醚键、酯键、酰胺键、异氰酸酯键中任一种以上的水解性键的对象化合物的化学设备内废弃物的分解方法，具有以下要点，即在将废弃物以熔融状态或液体状态连续地供给反应器的同时，将超临界水或高压高温水连续地供给上述反应器，通过与该废弃物接触使对象化合物分解，作为该对象化合物的原料化合物或其衍生物而回收。

另外，本发明还包括配备下述装置和机构的废弃物的分解装置：

反应器；

将包含具有醚键、酯键、酰胺键、异氰酸酯键中的任一种以上的水解性键的对象化合物的废弃物以熔融状态或液体状态原样地连续供给上述反应器的装置；

向上述反应器供给超临界水或高压高温水的装置；以及

将从反应器排出的包含对象化合物的分解物的排出液导入分离装置的装置。

在本发明的分解方法中，只要是包含可能水解的对象化合物的化学设备内废弃物就可以不加限制的使用，但其中对象化合物对于化学设备中的目的化合物是高分子物质时是副产物的“原料化合物的二聚体以上聚合体”，或者目的化合物是低分子物质时是副产物的“目的化合物的二聚体以上聚合体”，能特别有效地使用。使用本发明的分解方法，无论在“原料化合物的二聚体以上聚合体”、“目的化合物的二聚体以上聚合体”的哪种都能分解成“原料化合物或者其衍生物”，都能有效地利用所得到的分解产物。在本发明中的“聚合体”的含义表示二聚体以上的化合物，聚合度的数值级因聚合物种类和聚合方法而发生各种变化，因此不作特别限定。

在本发明方法中，供给反应器的超临界水或高压高温水达到100℃以上、5 MPa以上，相对于供给反应器的化学设备内废弃物的重量，供给1倍以上

的超临界水或高压高温水是最佳的实施形式。

本发明的分解方法的特征是，对象物是熔融状态或液体状态的化学设备内废弃物，而且从该废弃物能连续地回收有用化合物。因为化学设备的废弃物是连续地排出，所以间歇式处理方法需要废弃物的贮存槽。并且也有用于批料更换时的反应器的冷却和升温的能量损失大的问题。进而因为装入固体状废弃物时因为制成浆状有大量的水，需要用于使其达到高温的能量。但本发明方法能以一定压力和温度条件连续地处理原封不动的熔融状态或液体状态的化学设备内废弃物，所以没有上述那样的缺点，在实际操作上是极有用的。

本发明中的分解对象是包含具有醚键、酯键、酰胺键、异氰酸酯键中任何一种以上的水解性键的对象化合物的化学设备内废弃物。废弃物中的对象化合物是目的化合物为高分子物质时的副产物的“原料化合物的二聚体以上聚合体”时，或者目的化合物是低分子物质的副产物“目的化合物的二聚体以上聚合体”时，本发明方法特别适用，可以有效地再利用废弃物，因而优点多。以下将“二聚体以上的聚合体”简称“聚合体”。

理想的对象化合物中，作为分类为原料化合物的聚合体可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系低聚物（有酯键）、尼龙等聚酰胺系低聚物（有酰胺键）、聚碳酸酯系低聚物（有醚键）等。在聚酯系低聚物中有环状酯低聚物和链状低聚物，能分解成对苯二甲酸等的二羧酸和二醇。作为尼龙系低聚物可举出由原料 $\epsilon$ -己内酰胺合成的环状或链状低聚物等，从这些低聚物能够得到 $\epsilon$ -己内酯的开环衍生物即 $\epsilon$ -氨基己酸。另外，在聚碳酸酯系低聚物的情况下，能分解成是原料的多元醇或者多元酚和碳酸。

另外，含有环氧氯丙烷、乙烯或环氧丙烷等环状醚键的化合物进行自聚合的化合物是具有醚键的聚合体，它们既能作为“原料化合物的聚合体”又能作为“目的化合物的聚合体”存在。即，在使用这些化合物合成聚合物时，如果是副生的聚合体，那么就是原料化合物的聚合体，如果合成这些化合物时是副生的聚合体，那么就是目的化合物的聚合体。

再有，在合成季戊四醇等化合物时，也副生成具有醚键的自聚合物，因此这样的聚合体也成为“目的化合物的聚合体”，是本发明的合适的对象化合物。

作为“目的化合物的聚合体”，还可举出发生二或三异氰酸酯化合物的聚合体（有酰胺键）等的自反应、含有能形成水解性键的官能基的化合物的聚合

体。作为异氰酸酯化合物可举出二异氰酸甲苯酯 (2, 4 - 或者 2, 6 - TDI) 和二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 等, 这些聚合体成为分解对象化合物。分解后所得到的化合物是合成这些异氰酸酯时的中间原料即二胺化合物, 例如甲苯二胺和二苯基二氨基甲烷。

不言而喻, 本发明也可以使用不是聚合体的副产物, 即起始原料进行副反应生成的副产物, 在此情况下分解后得到起始原料化合物或其衍生物。另外, 在目的化合物与聚合体难以分离的情况下, 在来自化学设备的废弃物中两者不能分离地混在一起。本发明的前提是废弃物的有效利用, 因此将因与其他物质不能分离而只有焚烧的目的化合物分解成原料化合物、以便重新利用也是按照本发明的主要意思, 从这点看, 不否定在对象化合物中包含目的化合物本身。进而在本发明中, 在用化学设备得到的目的化合物之中, 作为规格外, 也可以以废弃处理那样的规格外制品作为对象化合物。再有, 目的化合物是高分子化合物, 也可以以这些成形体作为对象化合物。

下面具体地说明本发明中的分解方法。

在图1 中示出用于使用本发明方法的分解装置系统的一例。由化学设备废弃的废弃物一旦贮存在贮槽中, 就以熔融状态或液体状态由供给泵连续地供入反应器, 或者从化学设备直接连续地供入反应器。直接供给者不需要贮槽, 所以是更合适的。废弃物有在化学设备内的蒸馏过程的残渣和在聚合反应后分离聚合物后的液体状态废弃物。废弃物的温度不到分解反应温度时, 一面用加热器加热一面导入反应器。

另一方面, 超临界水或高压高温水从别的管线连续地被供入反应器。超临界水或高压高温水的理想温度和压力条件是100℃以上、5 MPa 以上。为了更高效地进行废弃物中的对象化合物的分解处理, 推荐150℃以下、8 MPa 以上。再者, 温度的上限是400℃、压力的上限是40 MPa。相对于供给反应器的化学设备内废弃物重量, 最好是供给1 倍以上的超临界水或高压高温水。本发明的方法因向反应器供给液状的废弃物所以能高效地进行水解反应, 因此超临界水或高压高温水的重量上限, 相对于反应器内的废弃物是10 倍, 不必要供给10 倍以上。

在图1 中从反应器的下部供给废弃物, 从底部供给超临界水或高压高温水, 两者都是在反应器内上升那样构成, 但这些只是一个例子, 废弃物和超临界水

或高压高温水的导入部位，根据废弃物中的对象化合物的性质可以适当设计变更为对流接触等。另外，反应时间也根据废弃物中的对象化合物的量和水解反应性等适当设定，可以根据反应器的大小和供给量（速度）进行调整。

分解反应结束后从反应器排出的排出液被导入分离装置。分离装置可以是采用根据所得分解物的公知分离方法的装置，不作特别限定。推荐在分离装置和反应器之间配备热交换器，利用该热交换器，超临界水或用于形成高压高温的水与以高温排出的排出液进行热交换，因而能效率良好地使用能量。

本发明的分解方法和装置，因为进行连续地分解，所以在装入废弃物时不需要用于形成浆状的水，而且没有在间歇式的批料更换时用于反应器的冷却和升温的能量损失。另外，以一定条件能连续地处理原封不动的熔融状态或液体状态的化学设备内废弃物，所以在实际操作上是极有用的。

以下按照实施例更详细地说明本发明，但下述实施例并不是对本发明的限制，在不脱离前面所述的旨趣范围实施变更都包括在本发明的技术范围内。

#### 实施例1

使用图1所示的装置按表1所示的条件分解处理在制造聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的化学设备中副生的PET低聚物。由分解而产生的生成物是对苯二甲酸和乙二醇。在各实验中的对苯二甲酸的回收率示于表1和图2中。再者，回收率是相对于由装入的PET低聚物重量经过理论计算的生成对苯二甲酸重量的回收的对苯二甲酸的重量%。如图2表明的那样，在10 MPa、30 MPa的任一种压力下，在250℃以上都得到100%的回收率。



表 1

实验No.	1	2	3	4	5	6
反应温度(°C)	200	250	300	200	250	300
反应压力(MPa)	30	30	30	10	10	10
加水比*	5	5	5	5	5	5
反应时间(分)	30	30	30	30	30	30
回收率(%)	94.8	100	100	93.9	99.6	100

\* “加水比”是反应器内的高压高温水重量/废弃物重量。

#### 实施例2

使用合成二异氰酸甲苯酯(TDI)的化学设备废弃的蒸馏残渣,进行回收TDI的中间原料甲苯二胺的实验。实验条件示于表2中。蒸馏残渣的组成是TDI 40%(重量)、TDI的二聚体20%(重量)、TDI的三聚体40%(重量)。此时的蒸馏残渣中含有大量目的化合物TDI;这是因为聚合体与TDI难以用蒸馏进行分离。但是,因为TDI也分解成甲苯二胺,所以所得到的分解处理物(二胺化合物)完全可以再作为异氰酸酯合成过程中的中间原料。

在各实验中的甲苯二胺的回收率示于表2和图3中。回收率是相对于由装入的蒸馏残渣重量经理论计算的生成甲苯二胺重量的回收的甲苯二胺的重量%。如图3表明的那样,在180°C以上得到100%的回收率。

表 2

实验No.	1	2	3	4
反应温度(°C)	150	180	250	300
反应压力(MPa)	10	10	10	10
加水比*	5	5	5	5
反应时间(分)	10	10	10	10
回收率(%)	92.8	99.6	100	100

\* “加水比”是反应器内的高压高温水重量/废弃物重量。

#### 发明的效果

用本发明方法和装置，能够有效地再利用迄今为止除了焚烧和废弃处理外没有办法利用的废弃物。本发明方法能连续地分解处理废弃物，在装入废料时不需要用水形成浆状，而且没有间歇式的批料更换时用于反应器的冷却和升温的能量损失，可以以一定条件连续地处理原封不动的熔融状态或液体状态的废弃物，是实际操作上极有用的方法和装置。

#### 对附图的简单说明

图1 是表示用于实施本发明的装置的一例的概略说明图。

图2 是表示由PET低聚物回收对苯二甲酸的回收率的曲线图。

图3 是表示从TDI合成过程中产生的蒸馏残渣回收甲苯二胺的回收率曲线图。

# 说明书附图

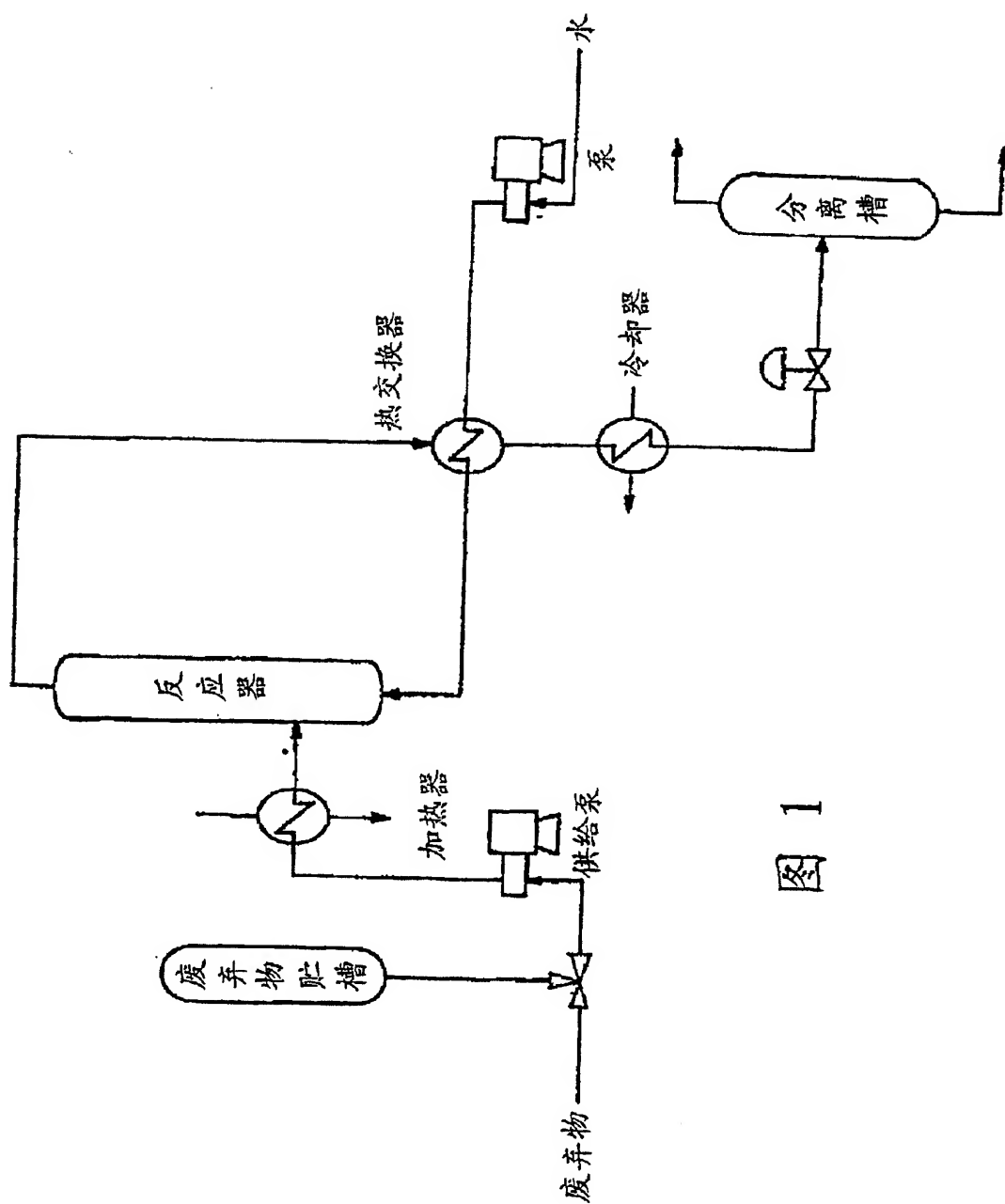


图 1

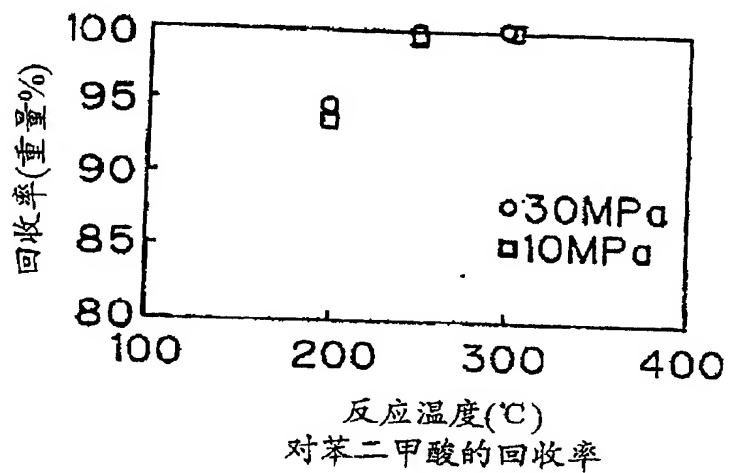


图 2

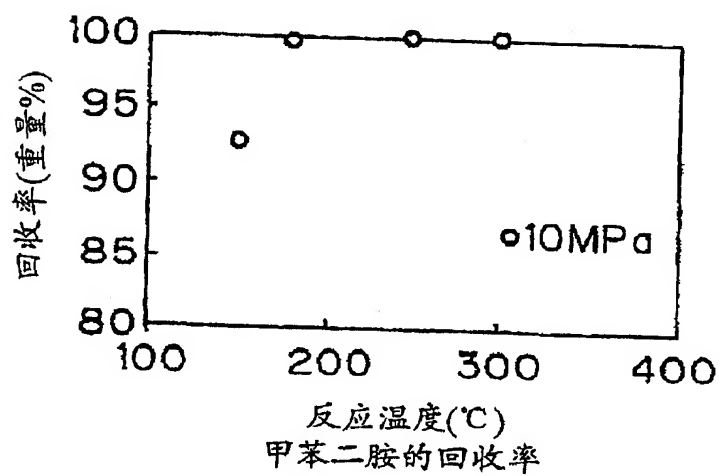


图 3